

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-230149

(43)Date of publication of application : 24.08.2001

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

(21)Application number : 2000-037544

(71)Applicant : TAIYO YUDEN CO LTD

(22)Date of filing : 16.02.2000

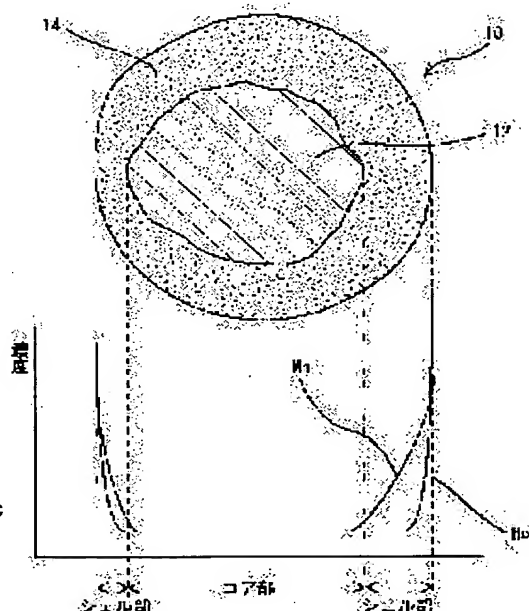
(72)Inventor : KISHI HIROSHI  
CHAZONO KOICHI  
SHIZUNO HISAMITSU

## (54) LAMINATED CERAMIC CAPACITOR AND METHOD OF MANUFACTURING IT

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a laminated ceramic capacitor which does not raise such a problem that the electric field intensity of each dielectric layer becomes larger and dielectric breakdowns are apt to occur between internal electrodes and, accordingly, the service life of the capacitor becomes shorter and the reliability of the electric characteristics of the capacitor are deteriorated even when the number of laminated dielectric layers is increased by reducing the thicknesses of the layers with the purpose of reducing the size of the capacitor and increasing the capacitance of the capacitor.

**SOLUTION:** This laminated ceramic capacitor is constituted by integrally laminating a plurality of dielectric layers/composed of sintered bodies of ceramic particles, each of which is composed of a core section and a shell section surrounding the core section, and a plurality of internal electrodes upon another. In the shell section of each particle, one, two, or more kinds of acceptor type elements selected from among Mn, V, Cr, Co, Fe, Ni, Cu, and Mo; Mg; and rare-earth elements (Ho, Sc, Y, Gd, Dy, Er, Yb, Tb, Tm, and LU) are mixed in such a way that the concentrations of the acceptor type elements become higher toward the grain boundary of the particle from the boundary between the core section and shell section.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-230149

(P 2001-230149A)

(43) 公開日 平成13年8月24日 (2001. 8. 24)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12 3 5 8	5E001
	3 6 4		3 6 4

審査請求 未請求 請求項の数 9

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-37544 (P2000-37544)

(22) 出願日 平成12年2月16日 (2000. 2. 16)

(71) 出願人 000204284

太陽誘電株式会社

東京都台東区上野6丁目16番20号

(72) 発明者 岸 弘志

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72) 発明者 茶園 広一

東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74) 代理人 100090402

弁理士 窪田 法明

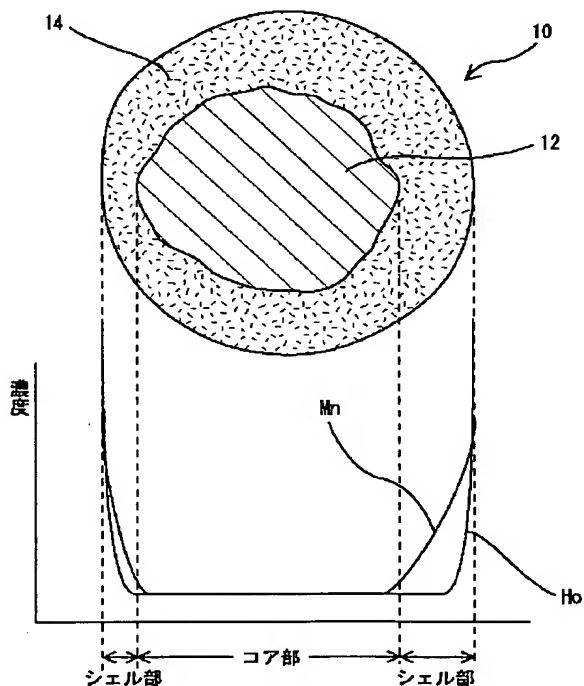
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサとその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 積層セラミックコンデンサの小型大容量化のために誘電体層を薄層化させ、誘電体層の積層数を増加させて行くと、1層当たりの電界強度が大きくなり、内部電極間で絶縁破壊が生じ易くなり、積層セラミックコンデンサの寿命が短くなり、積層セラミックコンデンサの電気的特性に対する信頼性が低下するという問題があった。

【解決手段】 複数の誘電体層と複数の内部電極とを一体的に積層してなり、該誘電体層がセラミック粒子の焼結体からなり、該セラミック粒子は、コア部と、該コア部を囲繞するシェル部とからなる積層セラミックコンデンサにおいて、該シェル部にMn、V、Cr、Co、Fe、Ni、Cu及びMoから選択された1種又は2種以上のアクセプタ型元素、Mg及び希土類元素 (Ho、Sc、Y、Gd、Dy、Er、Yb、Tb、Tm、Lu) が含まれ、該シェル部に含まれている該アクセプタ型元素の濃度をコア・シェル境界から粒界側に向かって高くなるようにした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数の誘電体層と複数の内部電極とを一体的に積層してなり、該誘電体層はセラミック粒子の焼結体からなり、該セラミック粒子は、コア部と、該コア部を囲繞するシェル部とからなり、該シェル部には Mn, V, Cr, Co, Fe, Ni, Cu 及び Mo から選択された 1 種又は 2 種以上のアクセプタ型元素、Mg 及び希土類元素 (Ho, Sc, Y, Gd, Dy, Er, Yb, Tb, Tm, Lu) が含まれ、該シェル部に含まれている該アクセプタ型元素の濃度がコア・シェル境界から粒界側に向かって高くなっていることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項 2】 前記誘電体層がチタン酸バリウムを主成分とする耐還元性セラミック組成物からなることを特徴とする請求項 1 に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 3】 前記シェル部に含まれている希土類元素の濃度がコア・シェル境界から粒界側に向かって高くなっていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 4】 前記セラミック粒子の粒界をガラス成分が埋めていることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項 5】 セラミック原料を調製する原料調製工程と、該原料調製工程で得られたセラミック原料を用いてセラミックグリーンシートを形成するシート形成工程と、該シート形成工程で得られたセラミックグリーンシートに内部電極パターンを印刷する印刷工程と、該印刷工程を経たセラミックグリーンシートを積層して積層体を得る積層工程と、該積層工程で得られた積層体を内部電極パターン毎に裁断してチップ状の積層体を得る裁断工程と、該裁断工程で得られたチップ状の積層体を焼成する焼成工程とを備え、前記原料調製工程が、該セラミック原料に MgO を混合して仮焼し、該仮焼によって得られたものに Mn, V, Cr, Co 及び Mo から選択された 1 種又は 2 種以上のアクセプタ型元素の化合物を混合する工程を有していることを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項 6】 前記セラミック原料がチタン酸バリウムを主成分とする耐還元性セラミック材料からなることを特徴とする請求項 5 に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項 7】 前記原料調製工程において希土類元素の化合物を添加することを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項 8】 前記焼成工程が、前記チップ状の積層体を非酸化性雰囲気中で焼成し、その後、弱酸化性雰囲気中で焼成する再酸化工程を有していることを特徴とする請求項 5～7 のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

【請求項 9】 前記セラミック原料にガラス成分が含ま

れていることを特徴とする請求項 5～8 のいずれかに記載の積層セラミックコンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、誘電体層を形成しているセラミック粒子のシェル部と粒界部との間の電気抵抗を増大させて寿命を延ばし、電気的特性に対する信頼性を高めた積層セラミックコンデンサとその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、積層セラミックコンデンサはチップ状の素体と、該素体の両端部に形成された一対の外部電極とからなる。該素体は一般に誘電体層と内部電極とが交互に多数層積層された積層体からなる。該内部電極のうち、隣り合う内部電極は誘電体層を介して対向し、別々の外部電極と電気的に接続されている。

【0003】 ここで、積層セラミックコンデンサの温度特性が、JIS 規格の B 特性の場合、前記誘電体層としては、例えばチタン酸バリウムを主成分とし、これに希土類元素の化合物や Mn, V, Cr, Co, Fe, Ni, Cu, Mo 等のアクセプタ型元素の化合物を添加した、耐還元性セラミック組成物が使用されている。また、前記内部電極としては、例えば Ni 金属粉末を主成分とする導電性ペーストを焼結させたものが使用されている。

【0004】 前記素体は、セラミックグリーンシートと内部電極パターンとを交互に一体的に積層させたチップ状の積層体を脱バインダした後、非酸化性雰囲気中において 1200～1300℃ 程度の高温で焼成し、その後、弱酸化性雰囲気中で再酸化させることにより製造されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、近年における電子回路の小型化、高密度化の流れに伴い、積層セラミックコンデンサについても小型大容量化が求められ、小型大容量化のために誘電体層の積層数の更なる増加と、誘電体層の更なる薄層化が進んでいる。

【0006】 しかし、誘電体層を薄層化させると、単位厚み当たりの電界強度が大きくなり、内部電極間で絶縁破壊が生じ易くなり、積層セラミックコンデンサの寿命が短くなり、電気的特性に対する信頼性が低下するという問題があった。

【0007】 この発明は、誘電体層を薄層化しても薄層化したほどには絶縁破壊等を生じない、できるだけ寿命の長い、信頼性の高い積層セラミックコンデンサとその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 この発明に係る積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体層と複数の内部電極とを一体的に積層してなり、該誘電体層はセラミック粒

子の焼結体からなり、該セラミック粒子は、コア部と、該コア部を囲繞するシェル部とからなり、該シェル部にはMn、V、Cr、Co、Fe、Ni、Cu及びMoから選択された1種又は2種以上のアクセプタ型元素、Mg及び希土類元素(Ho、Sc、Y、Gd、Dy、Er、Yb、Tb、Tm、Lu)が含まれ、該シェル部に含まれている該アクセプタ型元素の濃度がコア・シェル境界から粒界側に向かって高くなっているものである。

【0009】ここで、前記誘電体層はチタン酸バリウムを主成分とする耐還元性セラミック組成物で形成することができるが、これ以外のセラミック組成物で形成してもよい。耐還元性セラミック組成物とは、非酸化性雰囲気中における焼成で還元され難く、酸化性雰囲気中で容易に酸化されるセラミック組成物をいう。

【0010】また、このセラミック組成物としては、特に、積層セラミックコンデンサの容量温度特性がB特性、すなわち、 $-25^{\circ}\text{C}$ から $+85^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、 $+20^{\circ}\text{C}$ における静電容量を基準としたときの容量変化率が $-15\%$ ～ $+15\%$ 以内であることを満足するセラミック組成物が好ましい。

【0011】また、前記シェル部に含ませた希土類元素の濃度をコア・シェル境界から粒界側に向かって高くなるようにしてもよい。また、前記セラミック粒子の粒界をガラス成分で埋めるようにしてもよい。

【0012】また、この発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法は、セラミック原料を調製する原料調製工程と、該原料調製工程で得られたセラミック原料を用いてセラミックグリーンシートを形成するシート形成工程と、該シート形成工程で得られたセラミックグリーンシートに内部電極パターンを印刷する印刷工程と、該印刷工程を経たセラミックグリーンシートを積層して積層体を得る積層工程と、該積層工程で得られた積層体を内部電極パターン毎に裁断してチップ状の積層体を得る裁断工程と、該裁断工程で得られたチップ状の積層体を焼成する焼成工程とを備えている。

【0013】そして、前記原料調製工程は、該セラミック原料にMgOを混合して仮焼し、該仮焼によって得られたものにMn、V、Cr、Co、Fe、Ni、Cu及びMoから選択された1種又は2種以上のアクセプタ型元素の化合物を混合する工程を有しているものである。

【0014】ここで、前記セラミック原料はチタン酸バリウムを主成分とする耐還元性セラミック材料を使用することができるが、これ以外のセラミック材料を使用してもよい。耐還元性セラミック材料とは、非酸化性雰囲気中における焼成で還元され難く、酸化性雰囲気中で容易に酸化されるセラミック材料をいう。

【0015】また、このセラミック原料としては、特に、形成される積層セラミックコンデンサの容量温度特性がB特性を満足するようになるセラミック原料が好ましい。また、前記セラミック原料にガラス成分が含まれ

ていてもよい。

【0016】また、前記原料調製工程において、アクセプタ型元素とともに希土類元素(Ho、Sc、Y、Gd、Dy、Er、Yb、Tb、Tm、Lu)の化合物を添加してもよい。また、前記焼成工程が、前記チップ状の積層体を非酸化性雰囲気中で焼成し、その後、酸化性雰囲気中で焼成する再酸化工程を有していてもよい。

【0017】

【実施例】まず、あらかじめ合成されたBaTiO<sub>3</sub>を100重量部、MgOを0.4重量部、各々秤量し、これらを十分に混合し、 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱した。MgOはBaTiO<sub>3</sub>の粒子と反応し、BaTiO<sub>3</sub>の粒子の外周部にはBaTiO<sub>3</sub>とMgOが反応してできたシェル部が形成される。

【0018】次に、100重量部(1000g)の前記BaTiO<sub>3</sub>(MgOと反応させたもの)に、希土類元素(Ho、Sc、Y、Gd、Dy、Er、Yb、Tb、Tm、Lu)の酸化物を1.6重量部、アクセプタ型元素(Mn、V、Cr、Co、Mo)の化合物を0.06重量部、ガラス成分を0.5重量部、表1の試料No. 1～14に示すように添加した。

【0019】そして、これらに、アクリル酸エステルポリマー、グリセリン、縮合リン酸塩の水溶液からなる有機バインダを15重量%、水を50重量%加え、これらをボールミルに入れ、十分に混合して磁器原料のセラミックスラリーを得た。

【0020】次に、上記スラリーを真空脱泡機に入れて脱泡し、このスラリーをリバースロールコートに入れ、ここから得られる薄膜成形物を長尺なポリエステルフィルム上に連続して受け取らせると共に、同フィルム上でこれを $100^{\circ}\text{C}$ に加熱して乾燥させ、厚さ約 $3\mu\text{m}$ で $10\text{cm}$ 角の正方形のセラミックグリーンシートを得た。

【0021】一方、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ のニッケル粉末10gと、エチルセルロース0.9gをブチルカルビトール9.1gに溶解させたものとを攪拌機に入れ、10時間攪拌することにより内部電極用の導電性ペーストを得た。そして、この導電性ペーストを用い、長さ14mm、幅7mmのパターンを50個有するスクリーンを介して上記セラミックグリーンシートの片側に内部電極パターンを印刷し、これを乾燥させた。

【0022】次に、内部電極パターンを印刷したセラミックグリーンシートを内部電極パターンを上にした状態で50枚積層した。この際、隣接する上下のセラミックグリーンシートにおいて、その印刷面が内部電極パターンの長手方向に約半分程ずれるように配置した。更に、この積層物の上下両面に内部電極パターンを印刷してない保護層用のセラミックグリーンシートを積層した。

【0023】次に、この積層物を約 $50^{\circ}\text{C}$ の温度で厚さ方向に約40トンの荷重を加えて圧着させ、しかる後、この積層物を内部電極パターン毎に格子状に裁断して、

10

20

30

40

50

50個のチップ状の積層体を得た。

【0024】次に、このチップ状の積層体を雰囲気焼成が可能な炉に入れ、大気雰囲気中において100℃/hの速度で600℃まで昇温させ、有機バインダを燃焼除去させた。

【0025】その後、炉の雰囲気を大気雰囲気からH<sub>2</sub>（2体積%）+N<sub>2</sub>（98体積%）の還元性雰囲気に変えた。そして、炉をこの還元性雰囲気とした状態を保って、積層体チップの加熱温度を600℃から焼結温度の1130℃まで、100℃/hの速度で昇温して1130℃（最高温度）を3時間保持した。

【0026】そして、100℃/hの速度で600℃まで降温し、雰囲気を大気雰囲気（酸化性雰囲気）におきかえて、600℃を30分間保持して酸化処理を行い、その後、室温まで冷却して積層セラミックコンデンサの素体を得た。

【0027】次に、内部電極の端部が露出する素体の側面に亜鉛とガラスフリット（glassfrit）とビヒクル（vehicle）とからなる導電性ペーストを塗布して乾燥し、これを大気中で550℃の温度で15分間焼付け、亜鉛電極層を形成し、更にこの上に無電解メッキ法で銅層を形成し、更にこの上に電気メッキ法でPb-Sn半田層を設けて、一対の外部電極を形成した。

【0028】そして、このようにして作成した積層セラミックコンデンサの加速寿命、誘電体層の誘電率を調べたところ、表1に示す通りであった。ここで、加速寿命は125℃、50Vの条件で求めた。

【0029】なお、No. 15の試料は比較例であり、MgOをBaTiO<sub>3</sub>とともに仮焼せず、BaTiO<sub>3</sub>、希土類元素の化合物及びアクセプタ型元素の化合物とともに混合してセラミックスラリーの原料とした。BaTiO<sub>3</sub>がMgOを含まないので、コア・シェル境界から粒界側に向かってアクセプタ型元素や希土類元素が高くなる濃度勾配を形成できず、従って、積層セラミックコンデンサの加速寿命が短くなっている。

【0030】

【表1】

試料No.	希土類元素	アクセプタ型元素	誘電率(ε <sub>r</sub> )	加速寿命(sec)
1	Ho	Mn	3,350	55,000
2	Ho	Y	3,450	65,000
3	Ho	Cr	3,450	60,000
4	Ho	Co	3,400	60,000
5	Ho	Mo	3,500	70,000
6	Se	Mn	3,500	60,000
7	Y	Mn	3,350	55,000
8	Gd	Mn	3,400	50,000
9	Dy	Mn	3,350	60,000
10	Er	Mn	3,350	60,000
11	Yb	Mn	3,300	50,000
12	Tb	Mn	3,450	55,000
13	Tm	Mn	3,500	50,000
14	Lu	Mn	3,550	50,000
※ 15	Ho	Mn	3,200	32,000

【0031】また、このようにして作成した積層セラミックコンデンサの誘電体層を形成しているセラミック粒子をSTEM（分析電子顕微鏡）で分析したところ、図1に示すように、希土類元素、アクセプタ型元素のシェル部への拡散がMgに抑制され、コア・シェル境界から粒界側に向かって濃度の高い濃度勾配を有していることがわかった。なお、図1中、10はセラミック粒子、12はコア部、14はシェル部である。

【0032】

【発明の効果】この発明は、シェル部においてアクセプタ型元素や希土類元素の濃度がコア・シェル境界から粒界側に向かって高くなる濃度勾配を有しているため、誘電体層の耐還元性や再酸化性が向上し、誘電体層を形成しているセラミック粒子のシェル部と粒界部の間の電気抵抗が増大し、積層セラミックコンデンサの寿命が長くなり、信頼性、特に誘電体層を薄層化させた時の積層セラミックコンデンサの信頼性が向上するという効果がある。

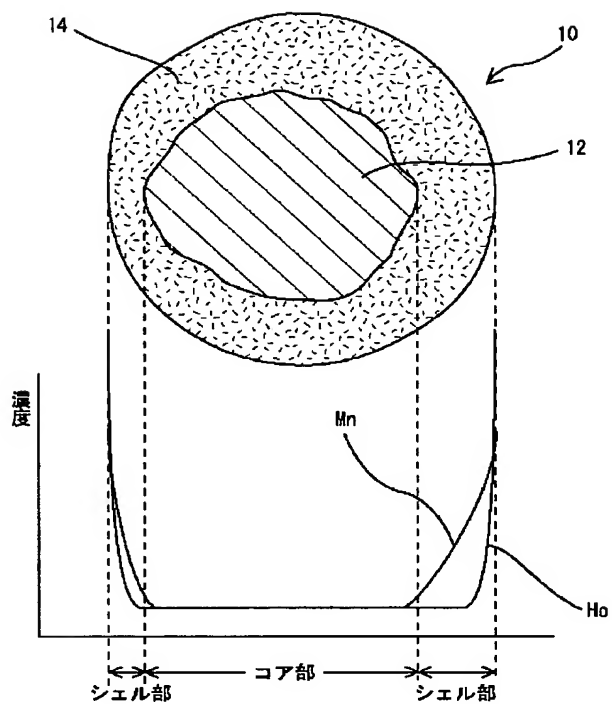
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る積層セラミックコンデンサの誘電体層を形成しているセラミック粒子中に含まれるアクセプタ型元素及び希土類元素の濃度分布を示す説明図である。

【符号の説明】

- 40 10 セラミック粒子  
12 コア部  
14 シェル部

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 静野 寿光  
東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘  
電株式会社内

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC04 AC09 AE00 AE02  
AE03 AE04 AF00 AF06 AH01  
AH05 AH06 AH09 AJ01 AJ02